

Preparación de recubrimientos cerámicos mediante técnicas de CVD

F. OJEDA, F. J. MARTI y J. M. ALBELLA

Instituto de Ciencia de Materiales, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid

Se describen los fundamentos de la técnica de CVD y los principales parámetros que determinan las características de las capas depositadas. Se discuten así mismo los diferentes métodos de activación de los gases precursores, necesarios para que la reacción de deposición ocurra con velocidades apreciables y se dan algunos ejemplos de aplicación de las técnicas de CVD en la preparación de recubrimientos cerámicos.

Palabras clave: deposición química en fase vapor, recubrimientos cerámicos, oxinitruro de silicio, infiltración química en fase vapor, deposición electroquímica en fase vapor

Preparation of ceramic coatings by CVD techniques

The fundamentals of the Chemical Vapour Deposition (CVD) techniques and the key parameters determining the characteristics of the deposited layers are described. In addition, we discuss the different activation methods of the precursor gases which are necessary to achieve high reaction rates, and give some practical examples of CVD techniques applied to the preparation of ceramic coatings.

Key words: chemical vapour deposition, ceramic coatings, silicon oxynitride, chemical vapour infiltration, electrochemical vapour deposition

1. INTRODUCCIÓN

La deposición química en fase de vapor (*Chemical Vapour Deposition* o CVD) se basa en la reacción de una mezcla de gases o vapores químicos, para dar lugar a un producto sólido, generalmente en forma de recubrimiento sobre un sustrato, aunque también es posible obtener el material en forma de polvo. La diferencia con las denominadas técnicas de tipo físico, (*Physical Vapour Deposition* o PVD) estriba en que en este segundo caso no hay reacción química, y las capas se obtienen directamente por condensación en vacío de los vapores procedentes de un material sólido que es calentado hasta la fusión o bombardeado con partículas suficientemente energéticas.

Las técnicas de CVD son conocidas desde hace años aunque, a partir de la década de los 60, han experimentado un desarrollo vertiginoso (1) sobre todo gracias al impulso generado por el desarrollo de la industria microelectrónica. Las capas de silicio epitaxial depositadas a través de la descomposición del silano (SiH_4) constituyen quizás el ejemplo más paradigmático. Actualmente, y debido a su gran versatilidad, las diferentes técnicas de CVD constituyen hoy día una de las vías más utilizadas en la obtención de recubrimientos sólidos de mayor implantación industrial (2). Así, mediante CVD es posible sintetizar un gran número de materiales de propiedades muy diversas (metales, semiconductores, aislantes, superconductores, materiales ferroeléctricos y ferromagnéticos, polímeros, etc.), que encuentran una gran variedad de aplicaciones (véase Tabla I) (3-6). En los últimos apartados se da una breve reseña de algunas de estas aplicaciones tanto en la preparación de

recubrimientos como en la síntesis de polvos, relacionadas con el mundo de las cerámicas.

En lo que se refiere a la preparación de recubrimientos, la elevada velocidad de deposición que puede conseguirse con esta técnica garantiza, en la mayoría de los casos, su viabilidad para la modificación de superficies a gran escala. Así mismo, cuando se requiere recubrir superficies irregulares de difícil acceso, la utilización de técnicas de CVD suele ser la única opción posible. En CVD se suele trabajar a baja presión y a altas temperaturas, aunque no necesariamente. Tampoco se necesitan medios ionizados ni sustratos conductores. Las capas obtenidas mediante CVD suelen por lo general presentar excelentes características de adherencia, pureza y uniformidad.

2. CINÉTICA DE LOS PROCESOS DE CVD

La Figura 1 muestra un esquema básico de la reacción en un proceso de CVD. Según se indica, una vez transportadas al reactor, las especies gaseosas pueden reaccionar tanto en la superficie del sustrato y en las paredes del propio reactor (*reacciones heterogéneas*), como en fase gaseosa (*reacciones homogéneas*). Las reacciones homogéneas suelen producir partículas de polvo que pueden caer sobre el sustrato y depositarse sobre la superficie con poca adherencia, dando lugar a láminas de baja calidad. Por tanto, cuando se pretende obtener recu-

brimientos uniformes resulta necesario minimizar la formación de polvo mediante la optimización de los parámetros experimentales. Por el contrario, en la síntesis de materiales en forma de polvo es preciso promover la reacción homogénea sobre la heterogénea. Esto se consigue normalmente aumentando la presión de los gases de reacción para favorecer la interacción de las moléculas reactantes en la fase gas.

Cuando la reacción se verifica en la fase heterogénea, resulta muy frecuente considerar que los procesos de CVD tienen lugar según una sucesión de dos etapas: un *transporte de masa* y una *etapa superficial*. La etapa más lenta determina la velocidad de deposición. El transporte de masa comprende tanto el transporte de las especies reactivas hasta la superficie del sustrato, como el de los subproductos de la reacción desde dicha superficie hacia el exterior del reactor. En algunos casos, las especies reactivas que dan lugar al crecimiento de la película se forman mediante reacciones homogéneas entre los gases de partida, lo cual constituye una etapa adicional en el proceso de CVD. Por tanto, parte de las especies reactivas presentes en la fase gaseosa se difunden hasta las superficies expuestas a ellas (sustrato y paredes del reactor) y se adsorben sobre éstas. Las moléculas adsorbidas pueden difundirse sobre la superficie, incorporarse en sitios más estables, disociarse, reaccionar con otras moléculas adsorbidas, reaccionar con moléculas no adsorbidas de la fase gaseosa o, incluso, desorberse. De todos estos fenómenos, los fenómenos de reacción son los que suelen presentar la energía de activación más elevada y, por tanto, los que suelen determinar la velocidad de la etapa superficial en el proceso de CVD. Así mismo, los subproductos de la reacción deben desorberse de la superficie y ser transportados por la masa de gases hacia el exterior del reactor. Todos estos conceptos se recogen de una manera más destacada en diversos libros especializados (7-12).

3. TÉCNICAS DE CVD

Existen numerosas variantes de la técnica de CVD, clasificadas según el sistema de activación mediante el cual se posibilita la reacción, ya que se supone que en ausencia de activación los gases no reaccionarían o lo harían con una velocidad muy lenta. A continuación se presenta una clasificación esquemática de las técnicas de CVD de uso más frecuente.

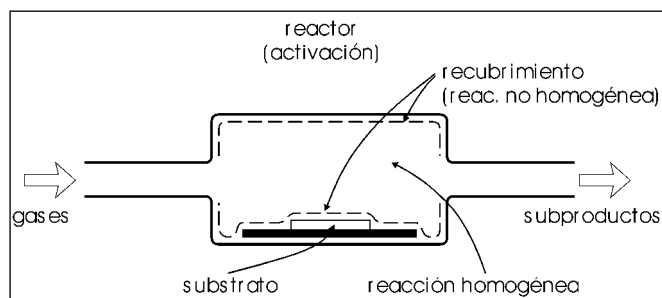


Fig 1. Esquema básico de un proceso de CVD, indicando la reacción homogénea, con producción de especies intermedias y partículas de polvo, y la reacción heterogénea que permite la obtención de un recubrimiento sólido sobre el sustrato e incluso sobre las paredes del reactor.

TABLA I
APLICACIONES DE LOS RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS OBTENIDOS POR CVD

APLICACIONES	MATERIALES TÍPICOS
a) Mecánicas:	
Resistencia al desgaste	C (diamante y cuasi-diamante) BN, B ₄ C, SiC, AlN, Si ₃ N ₄ TiN, TiC, TiB ₂ , CrSi ₂ , MoSi ₂ , Mo ₂ C, Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , BeO
Baja fricción	MoS ₂ , BN, BaF ₂ /Ca ₂
Reducción de la corrosión	Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , Si ₃ N ₄ , SiO ₂
Protección térmica	CaSi ₄ , MgAl ₂ O ₄ , MgO, ZrO ₂ (estabilizado, Mg o Ca)
b) Eléctricas y magnéticas:	
Ferro- y piezoeléctricos	BaTiO ₃ , PbTiO ₃ , LiNbO ₃
Ferrimagnéticos	FeO ₃ , Fe ₂ O ₃ , CrO ₂
c) Ópticas:	
Absorción selectiva	BaF ₂ /ZnS, CeO ₂ , CdS, SnO ₂
Antirreflexión	SiO ₂ , Si ₃ N ₄ , Al ₂ O ₃ , Ta ₂ O ₅
Guías de onda y fibras ópticas	SiO ₂
Sensores	SiO ₂ , SnO ₂ , ZrO ₂
d) Electrónicas	
Semiconductores	Si, GaAs, GaP, CdS
Aislantes	SiO ₂ , Si ₃ N ₄
Conductoras	Al, Cu, Au, W, SiTi ₂ , SiCo ₂ , SiCr, SiTa ₂

3.1. CVD térmico

El calentamiento directo de los gases de reacción para aumentar la velocidad de reacción constituye el método de activación más usado en los reactores de CVD (7-10). Básicamente, un reactor de CVD térmico (ver Figura 2) consta de un sistema de inyección de gases o vapores precursores, un sistema que mantiene la presión constante durante el proceso, una fuente de calor que activa la reacción, y un sustrato sobre el cual se deposita el producto sólido de la misma. Con objeto de evitar la incorporación de impurezas en la película, tanto los gases precursores de partida como los subproductos de la reacción y otras especies presentes en el proceso deben ser volátiles en las condiciones existentes de presión y temperatura. La fuente de calor en un reactor de CVD puede actuar directamente sobre el sustrato y las paredes del reactor (reactores de *pared caliente*), o sólo sobre el sustrato (reactores de *pared fría*).

Los parámetros variables en un proceso básico de CVD suelen ser: presión total de los gases en el reactor, temperatura del sustrato, flujo total y composición de la mezcla gaseosa, y posición geométrica del sustrato en relación con el reactor y con las líneas de flujo de los gases. Cuando se requiere altas velocidades de reacción, o se pretende la síntesis de materiales en forma de polvo se suele trabajar a presiones próximas a la atmosférica (*Atmospheric-Pressure CVD* o APCVD). Los reactores que trabajan a la presión atmosférica son fáciles de implementar ya que no requieren un equipo de vacío. Sin embargo, los reactores que trabajan a presiones reducidas, con presiones de trabajo alrededor de 1 Torr o inferiores (*Low Pressure CVD* o LPCVD), suelen presentar ventajas considerables frente a los de presión atmosférica. Obviamente, una reducción de la pre-

sión de trabajo suele llevar consigo una disminución de la nucleación en fase gaseosa, o sea, de la formación de partículas de polvo. Además, la difusividad de los gases aumenta al disminuir la presión, lo cual facilita el acceso de los mismos a zonas recónditas de la superficie del sustrato. Esta particularidad permite la obtención de *recubrimientos conformes*, es decir, recubrimientos cuyo espesor local es independiente de la topografía inicial del sustrato. Esta es una característica importante de la técnica de LPCVD, ya que permite utilizar la técnica para depositar recubrimientos sobre grandes áreas, e incluso sobre una cantidad grande de sustratos, como es el caso de los procesos de microelectrónica donde en un mismo experimento se puede recubrir un lote elevado de obleas de silicio.

3.2. CVD asistido por plasma

La descarga producida por un campo eléctrico intenso en el interior del reactor a presión reducida (véase fig. 3) constituye también uno de los métodos frecuentemente utilizados para activar las moléculas del medio y llevarlas a un estado más reactivo (7-10, 12, 13). Estas descargas, generalmente de carácter luminoso, llevan a la mezcla de gases a un estado excitado conocido como plasma, en donde se produce una gran variedad de átomos, moléculas y iones, así como radicales libres, con energías elevadas presentando todos ellos una reactividad mucho más alta que los átomos o moléculas del gas en estado normal. Por tanto, la activación por plasma (*Plasma Enhanced CVD* o PECVD) reduce la temperatura de trabajo y es extremadamente adecuada en aquellas aplicaciones donde, debido a los límites térmicos impuestos por el sustrato, no es posible activar la reacción térmicamente (temperaturas típicamente superiores a 600 °C). Además, la activación de especies mediante una descarga en forma de plasma permite aumentar considerablemente la velocidad de deposición y mejorar, por ejemplo, la eficiencia de reacciones muy improbables, o la de algunos procesos de producción a gran escala.

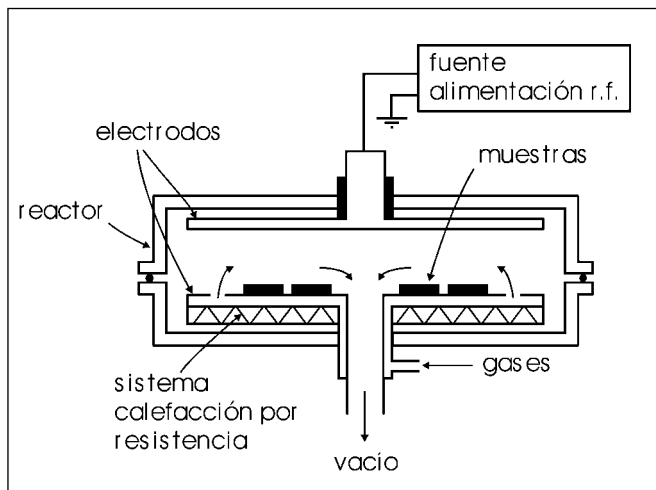


Fig. 3. Esquema de una cámara de reacción de un reactor de CVD asistido por plasma (PECVD). Mediante una fuente de R.F. se aplica una descarga eléctrica en forma de plasma entre dos electrodos plano-paralelos y de esta forma se consigue activar la mezcla de gases y aumentar la velocidad de reacción. Un sistema calefactor permite elevar la temperatura del sustrato durante el crecimiento, lo que facilita la desorción de los subproductos de la reacción, mejorando con ello la pureza de las películas.

En las técnicas de CVD asistida por plasma normalmente se trabaja a presiones reducidas, entre 0.01 y 1 Torr, por lo que estas técnicas ofrecen las ventajas asociadas a la técnica de LPCVD, es decir la uniformidad del recubrimiento incluso en piezas de tres dimensiones. Una de las variables más importantes es ahora la densidad de potencia de la descarga ya que los tiempos de vida media de las especies del plasma son muy cortos por lo que es preciso suministrar constantemente la energía necesaria para regenerar y mantener la concentración adecuada de especies activas.

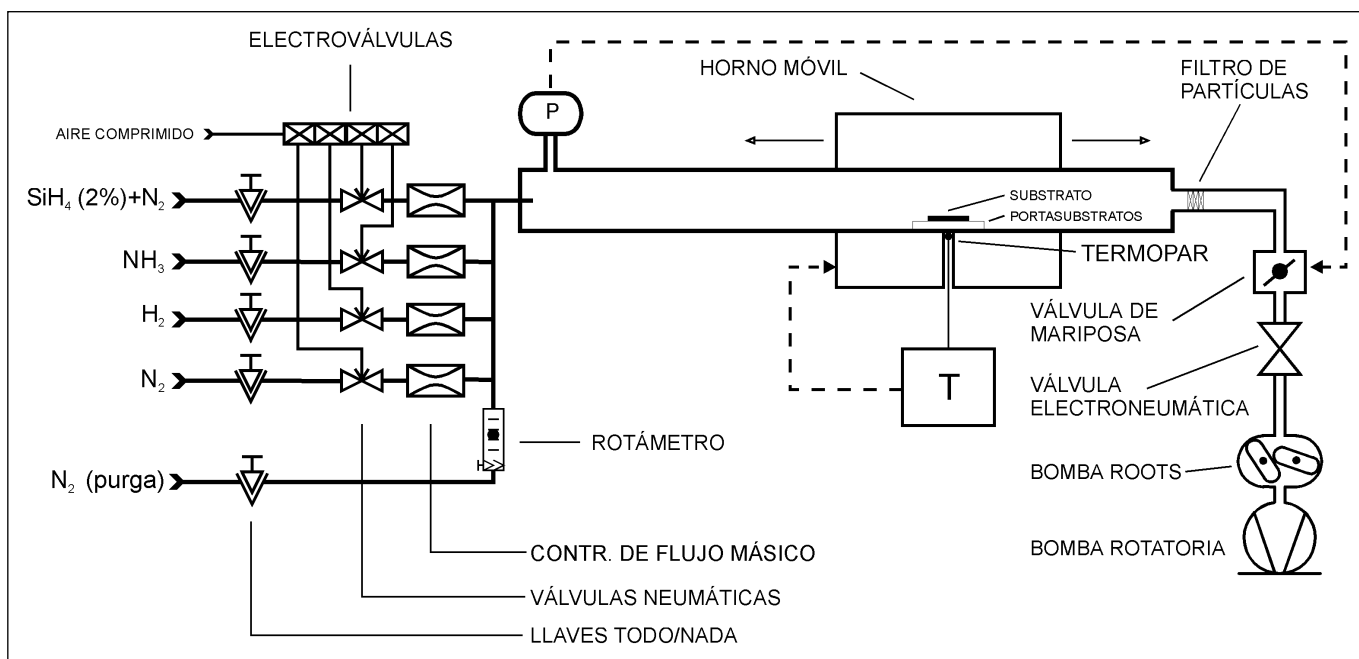


Fig. 2. Esquema de un reactor de CVD térmico de baja presión (LPCVD) utilizado para la síntesis de películas de Si₃N₄ a partir de mezclas de SiH₄ y NH₃

Las técnicas de PECVD admiten muchas variantes y han alcanzado en los últimos años una gran popularidad. En todas estas variantes el objetivo fundamental es aumentar la densidad del plasma con objeto de obtener la mayor concentración de especies activas y por tanto conseguir así una mayor velocidad de reacción. El aumento de la densidad del plasma permite también trabajar a presiones más reducidas con lo que se aumenta la direccionalidad de los iones y de otras especies cargadas, dando lugar así a un bombardeo más intenso sobre el sustrato. Este bombardeo a veces se hace necesario para aumentar la energía de llegada de los átomos que se condensan y por tanto su movilidad sobre la superficie.

3.3. CVD asistido por fotones

En la técnica de activación por fotones, las moléculas son excitadas mediante exposición a radiación electromagnética de energía suficientemente elevada (7, 9, 14). La utilización de radiación ultravioleta (por ejemplo, la emitida por una lámpara de mercurio) lleva a las moléculas de los gases de reacción a estados excitados muy reactivos, y con ello se incrementa notablemente la velocidad de deposición (*Ultra-Violet CVD* o *UV-CVD*). Con objeto de aumentar la transferencia de energía a las moléculas del gas, se puede añadir vapor de mercurio al reactor. Los átomos de mercurio absorben la energía muy eficientemente, y posteriormente la transfieren a las moléculas del gas por colisiones. De este modo es posible alcanzar velocidades de deposición aceptables incluso a temperaturas bajas. Por otro lado, se han desarrollado diferentes métodos de deposición basados en la luz láser (*Láser CVD* o *LCVD*). En la *pirólisis directa* se focaliza el haz del láser sobre la superficie del sustrato para producir un calentamiento y aumentar con ello la temperatura del gas en contacto con el sustrato, activándose también la reacción en superficie. Debido al carácter localizado del haz, el método puede ser utilizado para hacer escritura directa. Para ello se rastrea el láser sobre determinados puntos de la superficie con el fin de efectuar un depósito preferencial del material en los puntos iluminados por el haz.

Así mismo, mediante luz láser es posible excitar por absorción directa las moléculas de los gases de reacción (fotólisis). Al ser la longitud de onda de la radiación láser de un valor muy definido, se requiere un acoplamiento muy crítico entre la energía de la radiación y la de excitación de las moléculas. Actualmente se han desarrollado lámparas de excímeros que trabajan en el rango ultravioleta (es decir el de la energía de enlace de muchas moléculas) (15). Estas lámparas pueden sustituir ventajosamente a las fuentes láser, y están siendo utilizadas para producir una gran variedad de compuestos. Al igual que las técnicas de PECVD, la activación por fotones permite la deposición de capas a temperaturas próximas a la ambiente.

4. APLICACIONES DE CVD

4.1. Recubrimientos de oxinitruros de silicio

El oxinitruro de silicio ofrece aplicaciones en diversos campos de la tecnología. Así, p.e. en los dispositivos de microelectrónica, se presenta como una alternativa al óxido de silicio, sobre todo por sus propiedades de barrera frente a la humedad y a los iones alcalinos. Asimismo, en aplicaciones ópticas, se aprovecha la posibilidad de ajustar el índice de refracción del

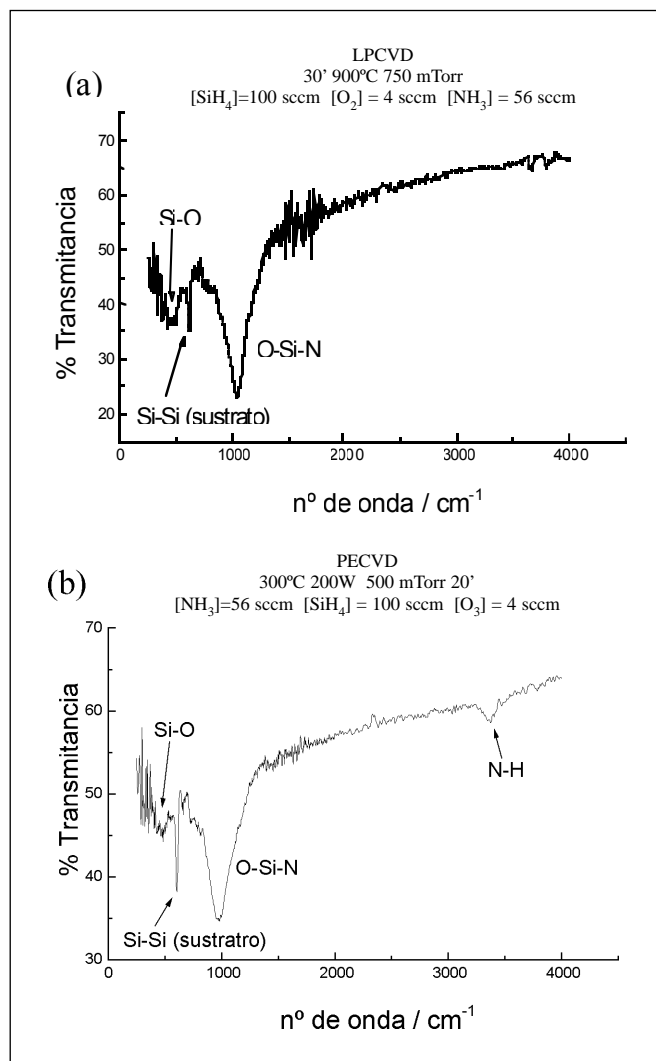


Fig. 4. Espectros de IR de oxinitruro de silicio obtenido mediante: (a) LPCVD y (b) PECVD. Se indican los picos de absorción correspondientes a los diferentes enlaces del compuesto.

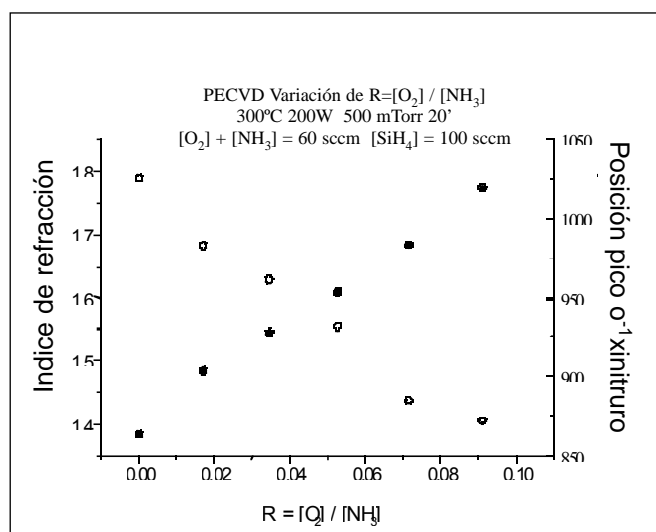


Fig. 5. Índice de refracción y posición del pico de oxinitruro en función de la relación del flujo de gases R utilizado en la reacción. Condiciones: 300° C, 200 W, 500 mTorr, 20', [SiH₄] = 100 sccm, con un flujo total constante de 160 sccm.

oxinitruro entre el valor correspondiente al nitruro de silicio ($n = 2.09$) y el del óxido de silicio ($n = 1.46$). Esta propiedad permite su aplicación en la fabricación de guías de onda para la luz, láminas antirreflecentes, filtros ópticos y otros dispositivos en los que se necesita un índice de refracción determinado o incluso variable dentro de una misma lámina de material (16).

En nuestro laboratorio se han depositado capas de oxinitruro de silicio, SiO_xN_y , a partir de mezclas de silano (SiH_4) como precursor del silicio, amoníaco (NH_3) precursor del nitrógeno, y oxígeno (O_2). En un reactor de LPCVD, se produce la reacción de formación del oxinitruro sometiendo la mezcla gaseosa a una temperatura de 900°C , es decir suficientemente alta para que el amoníaco reaccione con el silano ya que a temperaturas más bajas, las moléculas de amoníaco no se excitan suficientemente y el silano sólo reacciona con el oxígeno. La aplicación de una descarga eléctrica en forma de plasma permite activar el amoníaco trabajando a temperaturas mucho más bajas, alrededor de unos 300°C .

En la Figura 4 se muestran dos espectros de infrarrojo de capas de oxinitruro de silicio, en un caso depositadas mediante LPCVD y otro mediante PECVD. Estos espectros están dominados por un pico principal producido por la absorción en las frecuencias de los enlaces Si-O y Si-N en moléculas de oxinitruro de silicio (17, 18). Existen, sin embargo, ciertas diferencias en cuanto a la anchura de la banda y además en el caso de las capas obtenidas por PECVD la banda principal puede descomponerse en dos sub-bandas correspondientes a los enlaces Si-O y Si-N. Este hecho refleja la diferente naturaleza del material depositado en un caso y otro. Mientras que el depósito obtenido por LPCVD puede considerarse como una mezcla formado por óxido y nitruro de silicio, en el caso de las capas obtenidas por PECVD el material obtenido es un compuesto único, ternario, de composición SiO_xN_y .

Nótese en el espectro de la Figura 4 que también están presentes el pico de absorción del sustrato de silicio, situado en 610 cm^{-1} y, en el caso de PECVD, el pico del enlace N-H, en 3335 cm^{-1} . La ausencia de hidrógeno en las películas crecidas por LPCVD, debido a la alta temperatura del proceso, es una

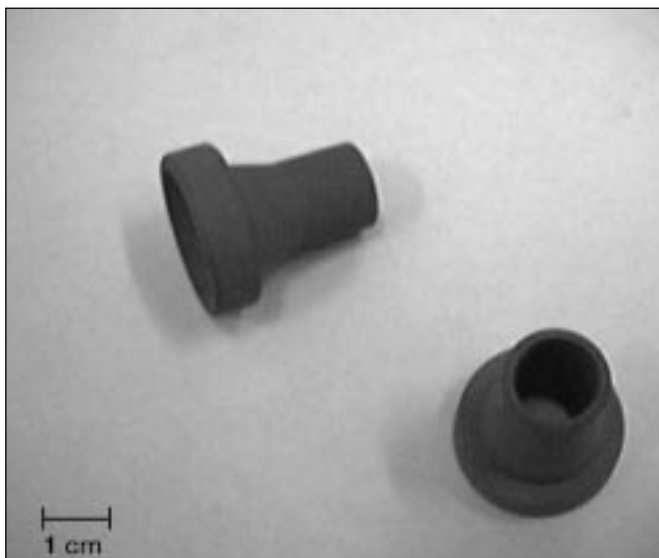


Fig. 6. Fotografía de inyectores de un motor diesel obtenidos a partir de polvo de nitruro de silicio sintetizado mediante técnicas de CVD (véase texto).

característica requerida en muchas aplicaciones, pero la deposición a baja temperatura tiene muchas ventajas de tipo técnico. La utilización de una u otra técnica ha de decidirse en función de las particularidades de cada aplicación.

La Figura 5 muestra el índice de refracción obtenido mediante elipsometría de una serie de oxinitruros obtenidos al variar la relación amoníaco/oxígeno (R) en la mezcla de gases. Se observa que el índice de refracción varía de forma aproximadamente lineal con la relación R . El estudio de esta dependencia es muy importante para fabricar películas de índice de refracción variable con un perfil determinado, para su uso en dispositivos ópticos. Por ejemplo, un perfil lineal permite la fabricación de recubrimientos antirreflecentes muy eficientes (17).

La técnica de CVD activada térmicamente ha sido empleada también para obtener polvo de nitruro de silicio con características cerámicas (19). En este caso ha sido preciso trabajar a presiones relativamente elevadas (10-500 Torr) con objeto de favorecer la reacción homogénea. La temperatura del proceso se mantuvo alrededor de 1000°C . Las partículas del polvo obtenido son de tipo equiaxial, presentando un tamaño de grano del orden de $0.2\text{ }\mu\text{m}$. El material posteriormente fue sinterizado a altas temperaturas (1400°C) con objeto de obtener la fase α , utilizada en aplicaciones cerámicas. En la Figura 6 se presenta la fotografía de un inyector de un motor diesel obtenido por moldeo de este polvo cerámico.

4.2. Infiltración química en fase gaseosa (CVI)

Una de las aplicaciones más interesantes desde el punto de vista cerámico de la técnica de CVD consiste en la infiltración en un medio poroso de especies reactivas que formen un producto sólido. Mediante la técnica de infiltración es posible reducir el tamaño de los poros de dicho medio o, incluso, llenarlos por completo. La técnica recibe el nombre de *infiltración química en fase de vapor* (*Chemical Vapor Infiltration* o CVI), aunque este término suele utilizarse en aplicaciones cuyo propósito específico es suprimir la porosidad de sustratos preformados, llenando completamente todos sus poros, generalmente con el fin de mejorar sus propiedades mecánicas. Las técnicas de CVI son muy variadas y encuentran numerosas aplicaciones en ingeniería de materiales, ya que permite preparar materiales compuestos, también llamados "*composites*", de alta densidad, en donde se aprovechan las propiedades de materiales de distinta naturaleza (cerámicas, metales, polímeros) para formar nuevos materiales con características únicas. Un ejemplo característico lo constituyen los composites de matriz cerámica, formados por una matriz porosa (p.e. matriz de fibra de carbono) en la cual un sólido del mismo material (carbono) o de diferente material (carburo de silicio) es depositado en el interior de los poros, logrando materiales de elevada tenacidad (20).

Otra de las aplicaciones importantes de la técnica de CVI es la preparación de membranas para separación de gases. En este caso se fuerza un flujo de gases reactivos a través de un sustrato poroso que separa dos cámaras de diferente composición gaseosa. La infiltración de los gases precursores puede efectuarse bien con geometría opuesta o bien por una cara del sustrato. La geometría de infiltración por una cara consiste en introducir los gases precursores a través de una de las caras del sustrato, extrayendo los productos de la reacción por la cara opuesta. Esta geometría suele ser empleada en reacciones de pirólisis, donde un solo gas o vapor precursor es suficiente

para producir la deposición de una fase sólida (21).

Cuando la reacción química requiere el empleo de dos o más gases precursores, es posible utilizar una geometría de infiltración opuesta, donde los gases precursores son introducidos por separado en las cámaras opuestas a cada lado del sustrato. Dichos precursores se infiltran en el interior del sustrato, se mezclan, reaccionan y dan lugar al estrechamiento de los poros en una región muy delgada. Al cabo de un cierto tiempo de proceso se produce el llenado completo de dichos poros, provocando el bloqueo de todos los caminos de difusión posibles entre las dos caras del sustrato. En esta situación el propio depósito impide que continúen mezclándose los gases precursores, deteniéndose entonces la reacción. El resultado final es la formación de una lámina densa y con un perfil de deposición muy estrecho en el interior del sustrato poroso, que cumple la función de membrana permselectiva a gases ligeros como el hidrógeno.

La técnica de deposición electroquímica en fase de vapor (*Electrochemical Vapor Deposition* o EVD) es una variante de la infiltración con geometría opuesta, en donde el material depositado es un óxido metálico que presenta conducción iónica de oxígeno, lo cual permite el crecimiento de la capa después del bloqueo de los poros. Esto es debido a que los iones de oxígeno del precursor oxidante pueden difundirse a través de la capa formada, reaccionar en el lado opuesto con el precursor del metal, y permitir el crecimiento de dicha capa. En este mecanismo de deposición también tiene lugar una migración de electrones a través de la capa para compensar la corriente iónica. Como ejemplo de aplicación de la técnica de EVD cabe destacar la deposición de óxido de circonio estabilizado con óxido de itrio (*Yttria Stabilized Zirconia* o YSZ) a partir de H_2O (como vapor oxidante que proporciona los iones de oxígeno) y precursores halogenados de itrio y circonio (p. ej., $ZrCl_4$ y YCl_3). Este material encuentra su principal aplicación en la fabricación de pilas de combustible (*Solid Oxide Fuel Cells* o SOFCs) y sensores de gases (22, 23).

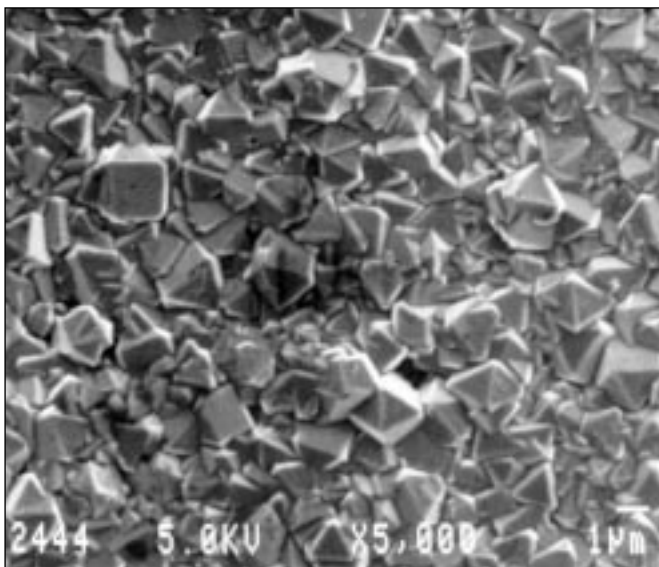


Fig. 7. Microfotografía obtenida por microscopía electrónica de barrido (SEM) de la superficie de una capa de diamante depositada mediante la técnica de CVD activada por un plasma de microondas.

4.3. Recubrimientos duros: Capas de carbono con estructura de diamante

Finalmente, entre las numerosas aplicaciones de la técnica de CVD queremos señalar la obtención de recubrimientos duros de tipo cerámico para la protección de herramientas de corte y de piezas mecánica. Actualmente existe un gran desarrollo en este campo ya que los recubrimientos duros permiten aumentar, sin un costo excesivo, el tiempo de vida de herramientas sometidas a un rozamiento intensivo. Entre los materiales más utilizados están aquellos que tienen enlace predominantemente de tipo covalente, como el carbono con estructura diamante, o bien compuestos con predominio de enlace "tipo metálico" (mezcla de enlace covalente compartido y enlace iónico) formados por nitruros, carburos y boruros de ciertos metales de transición como el de titanio, vanadio, tungsteno, etc. (24). Todos estos materiales pueden obtenerse bien sea por técnicas de CVD ó de PVD (bombardeo catódico o *sputtering*). En el caso de las capas de carbono con estructura de diamante frecuentemente se utiliza las técnicas de CVD asistidas por plasma, generalmente de alta intensidad (plasmas de microondas, antorchas, etc.). En estos casos, se utiliza metano o algún otro hidrocarburo saturado como fuente de carbono. La fase diamante (con enlaces de carbono unidos a través de enlaces híbridos del tipo sp^3) requiere además a altas temperaturas de deposición (cerca de $1000^\circ C$) y la presencia de hidrógeno atómico. Estas condiciones hacen que la nucleación de la fase diamante del carbono sea muy difícil de conseguir en materiales de tipo férreo, ya que el carbono se disuelve hacia el interior del sustrato a temperaturas elevadas. Para solventar estas dificultades a menudo se acude a la deposición de capas intermedias, compuestos como el TiNC, para evitar la difusión del carbono (25). También se está investigando la deposición de capas de carbono, con estructura amorfa o grafitica (con enlaces del tipo sp^2) pero que posea una elevada proporción de enlaces de tipo sp^3 . Este material denominado "carbono cuasi-diamante" (*diamond-like carbon*, ó *DLC*) requieren temperaturas de deposición mucho más bajas ($300-500^\circ C$). Con todo, aún existen ciertas dificultades de aplicación, ya que las capas de DLC cuando alcanzan espesores elevados (en la región próxima a la micra) están sujetas a tensiones residuales internas muy elevadas lo cual hace que se resquebrajen y se separen del sustrato. En la Figura 7 se presenta una fotografía obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de la superficie de una capa de diamante depositada en nuestro laboratorio mediante la técnica de CVD asistida por un plasma de microondas. Obsérvese la cristalización típica del diamante en forma de cubos y octaedros de los granos de la superficie.

5. CONCLUSIONES

Las técnicas de CVD han alcanzado un elevado grado de madurez y se utilizan en aplicaciones muy diversas de la tecnología. En este artículo se ha tratado de dar una visión general de las diferentes modalidades de la técnica de CVD, clasificadas en función del tipo de activación de los gases precursores de la reacción. El trabajo a presiones bajas de los gases reactivos hace que los gases tengan una alta difusividad por lo que el espesor de las capas depositadas sea bastante homogéneo incluso zonas poco accesibles a la corriente de gases. Este hecho permite también la deposición de un gran número de sustratos en cada experimento.

Así mismo, se ha pasado revista a alguna de las aplicaciones más relacionadas con el mundo de los materiales cerámicos, que es quizás uno de los campos donde las técnicas de CVD encuentran mayor aplicación, no sólo en la preparación de capas protectoras sino también en la síntesis de polvos con características cerámicas. Entre las ventajas de las técnicas de CVD, frente a otras técnicas basadas en métodos físicos (PVD), hay que citar la posibilidad de depositar una gran variedad de elementos (carbono, silicio, etc.) y compuestos inorgánicos (óxido, nitruros, sulfuros, etc.), formando recubrimientos muy homogéneos sobre superficies y piezas en tres dimensiones. Sin embargo, la técnica presenta también ciertos inconvenientes, ya que en algunos casos es necesario activar la reacción a temperaturas elevadas, a veces incompatibles con el procesado del material. En otros casos, el material depositado está contaminado de otras especies que se forman como subproducto de la reacción.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado dentro de los Proyectos MAT96-0529-C02-01 de la CICYT y 07M/0710/97 de la CAM. Así mismo, Fernando Ojeda desea agradecer a la Comunidad de Madrid la beca concedida dentro del Plan de Formación de Personal Investigador (683/96, BOCM 22/4/96).

BIBLIOGRAFÍA

1. M. Allendorf. "From Bunsen to VLSI. 150 Years of Growth in Chemical Vapor Deposition Technology". *The Electrochemical Interface*, Spring, 36-39 (1998).
2. K. F. Jensen, W. Kern. *Thermal Chemical Vapor Deposition en Thin Film Processes II*. Ed. J. L. Vossen y W. Kern. Academic Press, Boston, 283-368 (1991).
3. J. M. Blocher. "Chemical Vapor Deposition for Surface Conditioning: Opportunities and Cautions". *Materials Science and Engineering*, A105/106, 435-441 (1988).
4. D. P. Stinton, T. M. Besmann, R. A. Lowden. "Advanced Ceramics by Chemical Vapor Deposition Techniques". *Ceramic Bulletin*, 67, 350-355 (1988).
5. K. E. Spear, J. O. Carlsson. "Chemical Vapor Deposition in the 21st Century". *The Electrochemical Society Interface*, Vol. verano, 39-45 (1993).
6. J. Randall, J. E. Parmeter. "Metal CVD for Microelectronic Applications: An Examination of Surface Chemistry and Kinetics". *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 18, 175-189 (1993).
7. C. E. Morosanu, *Thin Films by Chemical Vapor Deposition*, n° 7 de *Thin Films Science and Technology*, Elsevier, Lausanne, Suiza (1990).
8. John M. Blocher, Jr., *Chemical Vapor Deposition* (pp. 335-364), Thomas D. Bonifield, *Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition* (pp. 365-384), en *Deposition Technologies for Films and Coatings*, Rointan F. Bunshah et al, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA (1982).
9. Hugh O. Pierson, *Handbook of Chemical Vapor Deposition - Principles, Technology and Applications*, Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA (1992).
10. J. O. Carlsson, *Thermally activated chemical vapour deposition* (pp. 162-193), D. S. Rickerby, *Plasma-assisted chemical vapour deposition* (pp. 194-216), en *Advanced Surface Coatings*, Ed. D. S. Rickerby y A. Matthews, Blackie, New York, USA (1991).
11. R. J. Stokes, D. F. Evans, W. Gladfelter, A. Franciosi, W. Gerberich, V. Lindberg, *Thin films-solid-solid interfaces processed from the vapor phase* (pp. 527-622), en *Fundamentals of interfacial engineering*, R. J. Stokes y D. F. Evans, Wiley-VCH, New York, USA (1997).
12. A. Sherman, *Chemical Vapor Deposition for Microelectronics - Principles, Technology and Applications*. Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey, USA (1987).
13. R. D'Agostino, P. Favia, F. Fracassi, R. Lamendola, *Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition* (pp. 105-133), en *Advanced Techniques for Surface Engineering*, Ed. W. Gissler y H. A. Jehn, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Países Bajos (1992).
14. *Laser thin film deposition* (varios artículos, pp. 637-738), en *Laser processing: surface treatment and film deposition* (NATO ASI series), Series E: Applied sciences, vol. 307, Ed. J. Mazumder, O. Conde, R. Villar y W. Steen, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Países Bajos (1996).
15. P. González, E. García, J. Pou, D. Fernández, J. Serra, B. León, M. Pérez-Amor. "Lámparas excimeras ultravioletas y sus aplicaciones". *Metallurgia y Electricidad*, 651, 48-51, (1993).
16. S. Callard, A. Gagnaire, J. Joseph, "Fabrication and characterization of graded refractive index silicon oxynitride thin films", *J. Vac. Sci. Technol. A*, 15 [4], 2088-2094, (1997).
17. J. Olivares Roza, O. Sánchez and J. M. Albella. "PACVD Silicon Oxynitride films grown from SiH₄ + NH₃ + O₂". *J. Vac. Sci. Technol. A*, 16 [5], 2757-2761, (1998).
18. O. Sánchez, M. A. Aguilar, C. Falcony, J. M. Martínez Duart, J. M. Albella, "SiO_xN_y films deposited by remote PECVD using SiCl₄", *J. Vac. Sci. Technol. A*, 14, 2088-2093, (1996).
19. C. Gómez-Aleixandre, J. M. Albella, J. M. Martínez Duart, F. Orgaz, "Crystallization and sintering characteristics of chemically vapor deposited silicon nitride powders", *J. Mater. Res.*, 7 [10], 2864-2868, (1992).
20. Y. S. Lin, A. J. Burggraaf. "Modelling and analysis of CVD processes in porous media for ceramic composite preparation", *Chem. Engng. Sci.*, 46 (12), 3067-3080, (1991).
21. S. Yan, H. Maeda, K. Kusakabe, S. Morooka, Y. Akiyama. "Hydrogen-Permeable SiO₂ Membrane Formed in Pores of Alumina Support Tube by Chemical Vapor Deposition with Tetraethyl Orthosilicate", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 2096-2101, (1994).
22. J. Schoonman, J. P. Dekker, J. W. Broers, N. J. Kiewiet. "Electrochemical vapor deposition of stabilized zirconia and interconnection materials for solid oxide fuel cells", *Solid State Ionics*, 46, 299-308, (1991).
23. M. F. Carolan, J. N. Michaels, "Growth rates and mechanism of electrochemical vapor deposited yttria-stabilized zirconia films", *Solid State Ionics*, 37, 189-195, (1990).
24. R. Riedel. "Novel Ultrahard Materials", *Adv. Mater.*, 6 [7/8], 549-559, (1994).
25. J. M. López, V. G. Babaev, V. V. Khvostov. "Highly adherent diamond coatings deposited onto WC-Co cemented carbides via barrier interlayers", *J. Mater. Res.*, 13 [10], (1998) (en prensa).

Recibido: 31-8-98

Aceptado: 20-10-98